

CATALYST FOR POLYMERIZATION OF OLEFIN AND PRODUCTION OF POLYOLEFIN USING THE CATALYST

Publication number: JP6340711

Publication date: 1994-12-13

Inventor: KAWASAKI NOBUO; WATANABE MASAMI

Applicant: IDEMITSU KOSAN CO

Classification:

- International: C08F4/656; C08F4/60; C08F4/6592; C08F10/00;
C08F4/00; C08F10/00; (IPC1-7): C08F10/00;
C08F4/656

- european:

Application number: JP19930129231 19930531

Priority number(s): JP19930129231 19930531

Report a data error here

Abstract of JP6340711

PURPOSE: To provide an olefin polymerization catalyst comprising a specific transition metal compound, a compound capable of forming an ionic complex from the transition metal compound or its derivative, and an organic Al compound, and giving a stereospecific polyolefin having high mol. and narrow mol.wt. distribution. **CONSTITUTION:** The catalyst giving polymers having high mol.wts. and narrow mol.wt. distributions comprises (A) a transition metal compound of the formula (M is the 3-10th group metal element or the lanthanoid metal element in the periodic table; X is a sigma-bonding ligand, a chelating ligand, a Lewis base; a is an integer of 0-6; Y is a group containing O, S, Se, C, N, P, Si, Sn, etc.; b is an integer of 1-4; c is an integer of 0-4; A is a cross-linking group comprising an atomic group containing O, S, Se, C, N, P, Si, Sn, B, etc.; B is an atomic group containing O, S, Se, C, N, P, Si, Sn, B, etc.; d is an integer of 1-6), (B) a compound capable of forming an ionic complex from the component A or its derivative, and (C) an organic Al compound.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(51) Int.Cl.⁵
C 0 8 F 10/00
4/656

識別記号 庁内整理番号
M F G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平5-129231

(22)出願日 平成5年(1993)5月31日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 川崎 信夫

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 渡辺 正美

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 オレフィン重合用触媒及び該触媒を用いたポリオレフィンの製造方法

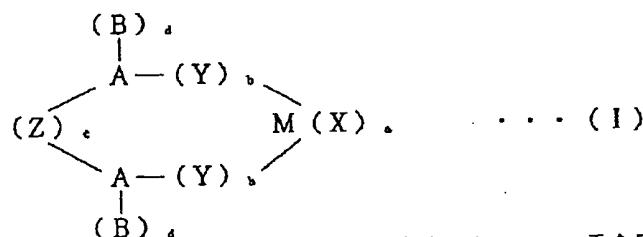
(57)【要約】

【目的】 高分子量で分子量分布の狭い立体規則性ポリオレフィンを与える高活性可溶系重合用触媒、及びこれを用いてポリオレフィンを効率よく製造する方法を提供

すること。

【構成】 (A) 一般式 (I)

【化1】



(式中の各記号は明細書に記載のとおりである。) で示される遷移金属化合物、(B) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物からイオン性錯体を形成しうる化合物、及び場合により (C) 有機アルミニウム化合物を

含有するオレフィン重合用触媒、並びに前記重合用触媒の存在下、オレフィン類を単独重合又は共重合させるポリオレフィンの製造方法である。

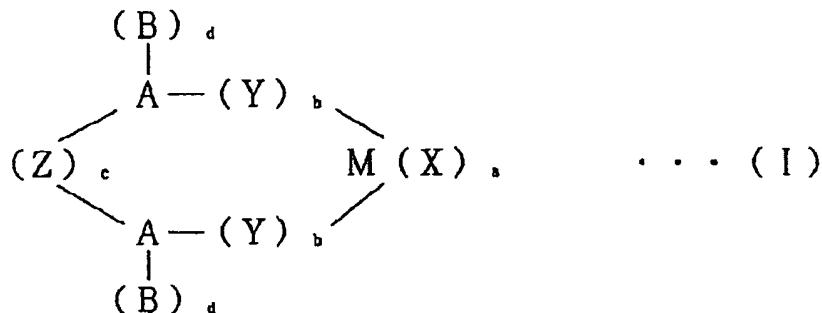
はいるが、立体規則性については記載されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、高分子量で分子量分布の狭い立体規則性ポリオレフィンを与える新規な高活性可溶系重合用触媒、及びこの重合用触媒を用いて、上記性質を有するポリオレフィンを効率よく製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的



【0009】(式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素、Xは σ 結合性配位子、キレート性配位子又はルイス塩基を示し、aは0～6の整数であり、Xが複数の場合、各Xは同じでも異なっていてもよい、YはO、S、Se、C、N、P、Si、Snを含む基を示し、bは1～4の整数であり、Yが複数の場合、各Yは同じでも異なっていてもよい。Zは架橋基でO、S、Se、C、N、P、Si、Sn、Bを含む原子団を示し、cは0～4の整数であり、Zが複数の場合、各Zは同じでも異なっていてもよい、Aは架橋基でO、S、Se、C、N、P、Si、Sn、Bを含む原子団を示し、各Aは同じでも異なっていてもよい。BはAに隣接する置換基でO、S、Se、C、N、P、Si、Sn、Bからなる原子又は原子団を示し、dは1～6の整数であり、Bが複数の場合、各Bは同じでも異なっていてもよい。)

を達成するために銳意研究を重ねた結果、特定の遷移金属化合物と、該遷移金属化合物又はその派生物からイオン性錯体を形成しうる化合物と、場合により有機アルミニウム化合物とを含有する重合用触媒により、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0007】すなわち、本発明は、(A) 一般式 (I)

【0008】

【化2】

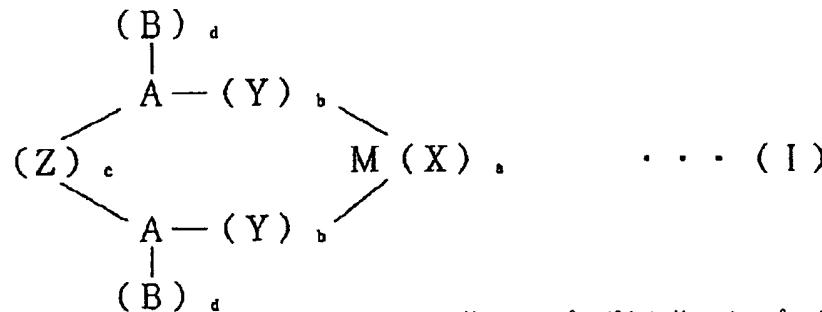
てもよい。)で表される遷移金属化合物、(B)該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物からイオン性錯体を形成しうる化合物、及び場合により(C)有機アルミニウム化合物を含有することを特徴とするオレフィン重合用触媒、及び該オレフィン重合用触媒の存在下、オレフィン類を単独重合又はオレフィン類と他のオレフィン類及び/又は他の単量体とを共重合させることを特徴とするポリオレフィンの製造方法を提供するものである。

【0010】なお、本発明の重合用触媒は、上記のもののうち、少なくとも(A)又は(B)を担体に担持させたものをも包含する。本発明の重合触媒においては、

(A)成分として、一般式 (I)

【0011】

【化3】



【0012】で表される遷移金属化合物が用いられる。上記一般式 (I)において、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示す。Xは σ 結合性配位子、キレート性配位子又はルイス塩基を示し、aは0～6の整数であり、Xが複数の場合、各Xは同じでも異なっていてもよい。Yの具体例としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン化物、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ

基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基などのアルコキシ基などが挙げられる。YはO、S、Se、C、N、P、Si、Snを含む基を示し、bは1～4の整数であり、Yが複数の場合、各Yは同じでも異なっていてもよい。Yの具体例としては-O-、-S-、-Se-などのカルコゲン原子、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-C(C₂H₅)₂-などの炭化水素基、-NH-、-N(CH₃)-、-N(C₂H₅)-、-N(C₆H₅)-など

の空素原子含有基, $-PH-$, $-P(CH_3)-$, $-P(C_2H_5)-$, $-P(C_6H_5)-$ などのリン原子含有基, $-SiH_2-$, $-Si(CH_3)_2-$, $-Si(C_2H_5)_2-$ などのケイ素原子含有基, $-SnH_2-$, $-Sn(CH_3)_2-$, $-Sn(C_2H_5)_2-$ などの錫原子含有基などが挙げられる。

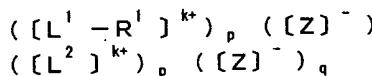
【0013】Zは架橋基でO, S, Se, C, N, P, Si, Sn, Bを含む原子団を示し、cは0～4の整数であり、Zが複数の場合、各Zは同じでも異なっていてもよい。Zの具体例としては-O-, -S-, -Seなどのカルコゲン原子、-NH-, -PH-, -N(CH₃)-, -P(CH₃)-などの窒素又はリン原子含有基、-CH₂-、-C(CH₃)₂-などの炭化水素基、-SiH₂-、-Si(CH₃)₂-などのケイ素原子含有基、-SnH₂-、-Sn(CH₃)₂-などの錫原子含有基、-BH-、-B(CH₃)-、-BF-などの硼素原子含有基などが挙げられる。Aは架橋基でO, S, Se, C, N, P, Si, Sn, Bを含む原子団を示し、各Aは同じで異なっていてもよい。Aの具体例としてはベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭素数1～20の環状炭化水素残基、ピリジン、キノリン、チオフェン、フランなどのヘテロ原子を含む炭素数1～20の環状化合物残基、-CH-、-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-などの炭素数1～20の鎖状炭化水素基などが挙げられる。

【0014】BはAに隣接する置換基でO, S, Se, C, N, P, Si, Sn, Bからなる原子又は原子団を示し、dは1～6の整数であり、Bが複数の場合、各Bは同じでも異なっていてもよい。Bの具体例としては—Si(CH₃)₃, —Si(C₂H₅)₃, —Si(C₆H₅)₃などのシリル基, —C(CH₃)₃, —C(C₂H₅)₃, —C(C₃H₇)₃, —C(C₄H₉)₃, —C(C₆H₅)₃などの炭素数4～20の炭化水素基である。

【0015】上記一般式(1)で表される遷移金属化合物の具体例としては、1, 1' -ビス(3, 3' -トリフェニルシリル-2, 2' -ナフトキシ)ジルコニウムジクロリド、1, 1' -ビス(3, 3' -トリフェニルシリル-2, 2' -ナフトキシ)ジルコニウムジメチル、1, 1' -ビス(3, 3' -トリフェニルシリル-2, 2' -ナフトキシ)ジルコニウムジベンジル、1, 1' -ビス(3, 3' -トリフェニルシリル-2, 2' -ナフトキシ)ジルコニウムジメトキシド、1, 1' -ビス(3, 3' -トリフェニルシリル-2, 2' -ナフトキシ)ジルコニウムジイソプロポキシド、1, 1' -ビス(3, 3' -トリメチルシリル-2, 2' -ナフトキシ)ジルコニウムジクロリド、1, 1' -ビス(3, 3' -トリメチルシリル-2, 2' -ナフトキシ)ジルコニウムジメチル、1, 1' -ビス(3, 3' -トリメチルシリル-2, 2' -ナフトキシ)ジルコニウムジベ

シド、1, 1'-ビス(3, 3'-t-ブチル-2, 2'-フェノキシ)ジルコニウムジクロリド、1, 1'-ビス(3, 3'-t-ブチル-2, 2'-フェノキシ)ジルコニウムジメチル、1, 1'-ビス(3, 3'-t-ブチル-2, 2'-フェノキシ)ジルコニウムジベンジル、1, 1'-ビス(3, 3'-t-ブチル-2, 2'-フェノキシ)ジルコニウムジメトキシド、1, 1'-ビス(3, 3'-t-ブチル-2, 2'-フェノキシ)ジルコニウムジイソプロポキシドなど、及びこれらの化合物におけるジルコニウムを、チタニウム、ハフニウムに置換したものを挙げることができる。例えば、1, 1'-ビス(3, 3'-トリフェニルシリル-2, 2'-ナフトキシ)チタニウムジクロリド、1, 1'-ビス(3, 3'-トリフェニルシリル-2, 2'-ナフトキシ)チタニウムジメチル、1, 1'-ビス(3, 3'-トリフェニルシリル-2, 2'-ナフトキシ)チタニウムジベンジル、1, 1'-ビス(3, 3'-トリフェニルシリル-2, 2'-ナフトキシ)チタニウムジメトキシド、1, 1'-ビス(3, 3'-トリフェニルシリル-2, 2'-ナフトキシ)チタニウムジイソプロポキシドなど、これらは遷移金属化合物である。また、他の族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってもよい。これらの遷移金属化合物は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0016】本発明の重合用触媒においては、(B) 成分として前記遷移金属化合物又はその派生物からイオン性錯体を形成しうる化合物が用いられる。この(B) 成分としては、(B-1) (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、(B-2) アルミノキサン、(B-3) ルイス酸を挙げることができる。(B-1) 成分としては、前記(A) 成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成するイオン性化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式 (II)、(III)



... (II)

... (III)

(ただし、 L^2 は M^2 、 $R^2 R^3 M^3$ 、 $R^4_3 C$ 又は $R^5 M^3$ である。) [(II)]、(III) 式中、 L^1 はルイス塩基、 $[Z]^-$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^-$ 及び $[Z^2]^-$ 、ここで $[Z^1]^-$ は複数の基が元素に結合したアニオンすなわち $[M^1 A^1 A^2 \cdots A^n]^-$ (ここで、 M^1 は周期律表第 5 ~ 15 族元素、好ましくは周期律表第 13 ~ 15 族元素を示す。 $A^1 \sim A^n$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 2 ~ 40 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基、炭素数 7 ~ 40 のアルキルアリール基、炭素数 7 ~ 40 のアリールアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン置換炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数 2 ~ 20 のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $A^1 \sim A^n$ のうち 2 つ以上が環を形成していてもよい。 n は [(中心金属 M^1 の原子価) + 1] の整数を示す。)、 $[Z^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数 (pK_a) が -10 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 R^1 は水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^2 及び R^3 はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル

基、 R^4 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^5 はテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。 k は $[L^1 - R^1]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で 1 ~ 3 の整数、 p は 1 以上の整数、 $q = (k \times p)$ である。 M^2 は、周期律表第 1 ~ 3、11 ~ 13、17 族元素を含むものであり、 M^3 は、周期律表第 7 ~ 12 族元素を示す。] で表されるものを好適に使用することができる。

【0017】ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、N, N-ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、 p -ブロモ-N, N-ジメチルアニリン、 p -ニトロ-N, N-ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。 R^1 の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げることができ、 R^2 、 R^3 の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げること

ができる。R⁴ の具体例としては、フェニル基、p-トル基、p-メトキシフェニル基などを挙げることができ、R⁵ の具体例としてはテトラフェニルポルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリルなどを挙げることができる。また、M² の具体例としては、Li, Na, K, Ag, Cu, Br, I, I₃などを挙げることができ、M³ の具体例としては、Mn, Fe, Co, Ni, Znなどを挙げができる。

【0018】また、[Z¹]⁻、すなわち [M¹ A¹ A² ... Aⁿ]において、M¹ の具体例としてはB、A¹、Si、P、As、Sbなど、好ましくはB及びA¹が挙げられる。また、A¹、A² ~ Aⁿ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブロキシ基、フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-オクチル基、n-エイコシル基、フェニル基、p-トリル基、ベンジル基、4-t-ブチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、テロ原子含有炭化水素基としてp-フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素などが挙げられる。

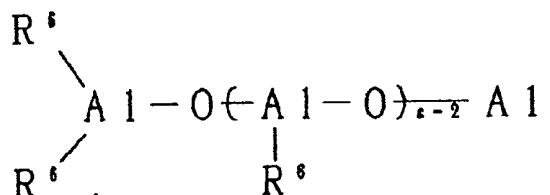
【0019】また、非配位性のアニオンすなわちpKaが-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合せの共役塩基[Z²]⁻の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン(CF₃SO₃)⁻、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、過塩素酸アニオン(C₁O₄)⁻、トリフルオロ酢酸アニオン(CF₃CO₂)⁻、ヘキサフルオロアンチモンアニオン(SbF₆)⁻、フルオロスルホン酸アニオン(FSO₃)⁻、クロロスルホン酸アニオン(C₁SiO₃)⁻、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン(FSO₃/SbF₅)⁻、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素(FSO₃/AsF₅)⁻、トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン(CF₃SO₃/SbF₅)⁻などを挙げることができる。

【0020】このような前記(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物

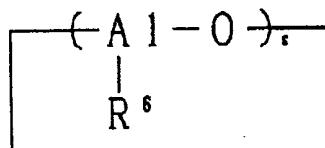
物、すなわち(B-1)成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアミニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トライチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベニジル(n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス[ビス(3, 5-ジトリフルオロメチル)フェニル]硼酸ジメチルアミニウム、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(1, 1'-ジメチルフェロセニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸銀、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリチル、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸リチウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ナトリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸オラフェニルポルフィリンマンガン、テトラフルオロ硼酸

銀、ヘキサフルオロ磷酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げることができる。

【0021】この(B-1)成分である、該(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する



【0023】(式中、R⁶は炭素数1~20、好ましくは1~12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基、sは重合度を示し、通常3~50、好ましくは7~40の整数である)



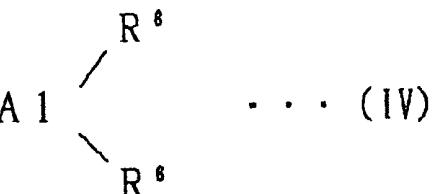
【0025】(式中、R⁶及びsは前記と同じである。)で示される環状アルミニノキサンを挙げることができる。前記アルミニノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、イ有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、イ重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、イ金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、イテトラアルキルジアルミニノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミニノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。これらのアルミニノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

(B-3)成分のルイス酸については特に制限はなく、有機化合物でも固体状無機化合物でもよい。有機化合物としては、硼素化合物やアルミニウム化合物などが、無機化合物としてはマグネシウム化合物、アルミニウム化合物などが好ましく用いられる。該アルミニウム化合物としては例えばビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムメチル、(1,1-ビ-2-ナフトキシ)アルミニウムメチルなどが、マグネシウム化合物としては例えば塩化マグネシウム、ジエトキシマグネシウムなどが、アルミニウム化合物としては酸化アルミニウム、塩化アルミニウムなどが、硼素化合物としては例えばトリフェニル硼素、トリス(ペンタフルオロフェニル)硼素、トリス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]硼素、トリス[(4-フルオロメチル)フェニル]硼素、トリメチル硼素、トリエチル硼素、トリ-*n*-ブチル硼素、トリス(フルオロメチ

イオン性化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。一方、(B-2)成分のアルミニノキサンとしては、一般式(IV)

【0022】

【化4】



で示される鎖状アルミニノキサン、及び一般式(V)

【0024】

【化5】

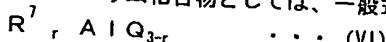


ル)硼素、トリス(ペンタフルオロエチル)硼素、トリス(ノナフルオロブチル)硼素、トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)硼素、トリス(3,5-ジフルオロ)硼素、トリス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]硼素、ビス(ペンタフルオロフェニル)フルオロ硼素、ジフェニルフルオロ硼素、ビス(ペンタフルオロフェニル)クロロ硼素、ジメチルフルオロ硼素、ジエチルフルオロ硼素、ジ-*n*-ブチルフルオロ硼素、ベンタフルオロフェニルジフルオロ硼素、フェニルジフルオロ硼素、ベンタフルオロフェニルジクロロ硼素、メチルジフルオロ硼素、エチルジフルオロ硼素、*n*-ブチルジフルオロ硼素などが挙げられる。これらのルイス酸は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0026】本発明の重合用触媒における(A)触媒成分と(B)触媒成分との使用割合は、(B)触媒成分として(B-1)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10の範囲が望ましく、また(B-2)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1~1:100000、より好ましくは1:10~1:10000の範囲が望ましい。前記(A)触媒成分と(B-3)触媒成分との使用割合は、モル比で、好ましくは1:0.1~1:2000、より好ましくは1:0.2~1:1000、さらに好ましくは1:0.5~1:500の範囲が望ましい。また、触媒成分(B)としては(B-1)、

(B-2)、(B-3)などを単独または二種以上組み合わせて用いることもできる。本発明の重合用触媒は、前記の(A)成分及び(B)成分を主成分として含有するものであってもよいし、また、(A)成分、(B)成分及び(C)有機アルミニウム化合物を主成分として含有するものであってもよい。ここで、(C)成分の有機

アルミニウム化合物としては、一般式 (VI)



(式中、 R^7 は炭素数 1~10 のアルキル基、Q は水素原子、炭素数 1~20 のアルコキシ基、炭素数 6~20 のアリール基又はハロゲン原子を示し、r は 1~3 の整数である) で示される化合物が用いられる。

【0027】前記一般式 (VI) で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。前記 (A) 触媒成分と (C) 触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは 1:1~1:1000、より好ましくは 1:5~1:2000、さらに好ましくは 1:10 ないし 1:1000 の範囲が望ましい。該 (C) 触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

【0028】本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適當な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバーなどが挙げられる。これらの中では、特に SiO_2 、 Al_2O_3 が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。一方、上記以外の担体として、 $MgCl_2$ 、 $Mg(OH_2)_2$ などのマグネシウム化合物などで代表される一般式 $MgR^8_xX^1$ 、で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、 R^8 は炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 1~20 のアルコキシ基又は炭素数 6~20 のアリール基、 X^1 はハロゲン原子又は炭素数 1~20 のアルキル基を示し、 x は 0~2、 y は 0~2 で、かつ $x+y=2$ である。各 R^8 及び各 X^1 はそれぞれ同一でもよく、また異なってもよい。

【0029】また、有機担体としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスター、カーボンなどを挙げることができる。本発明において用いられる担体と

しては、 $MgCl_2$ 、 $MgCl(OH_2)_2$ 、 $Mg(OH_2)_2$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 などが好ましい。また担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常 1~300 μm 、好ましくは 10~200 μm 、より好ましくは 20~100 μm である。粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し、嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。また、担体の比表面積は、通常 1~1000 m^2/g 、好ましくは 50~500 m^2/g 、細孔容積は通常 0.1~5 cm^3/g 、好ましくは 0.3~3 cm^3/g である。比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えば BET 法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる (ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ、第 60 卷、第 309 ページ (1983 年) 参照)。さらに、上記担体は、通常 150~1000°C、好ましくは 200~800°C で焼成して用いることが望ましい。

【0030】触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(A) 触媒成分及び (B) 触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは (A) 触媒成分及び (B) 触媒成分の両方を担持させるのが望ましい。該担体に、(A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば (A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、イ担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で (A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方と混合する方法、イ担体と (A) 成分及びイ又は (B) 成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、イ (A) 成分又は (B) 成分を担体に担持させたのち、(B) 成分又は (A) 成分と混合する方法、イ (A) 成分と (B) 成分との接触反応物を担体と混合する方法、イ (A) 成分と (B) 成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。なお、上記イ、イ及びイの反応において、(C) 成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

【0031】このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてよいし、そのまま重合に用いてもよい。また、本発明においては、(A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば (A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により前記 (C) 成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレンなどのオレフィンを常圧~20 kg/cm² 加えて、-20~200°C で 1 分~2 時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

【0032】本発明においては、前記化合物（B-1）成分と担体との使用割合は、好ましくは1:5~1:10000、より好ましくは1:10~1:500とするのが望ましく、（B-2）成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは1:0.5~1:1000、より好ましくは1:1~1:50とするのが望ましく、（B-3）成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは1:5~1:10000、より好ましくは1:10~1:500とするのが望ましい。触媒成分（B）として二種以上を混合して用いる場合は、各（B）成分と担体との使用割合が重量比で上記範囲内にあることが望ましい。また、（A）成分と担体との使用割合は、重量比で、好ましくは1:5~1:10000、より好ましくは1:10~1:500とするのが望ましい。該（B）成分〔（B-1）成分、（B-2）成分又は（B-3）成分〕と担体との使用割合、又は（A）成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された本発明の重合用触媒の平均粒径は、通常2~200μm、好ましくは10~150μm、特に好ましくは20~100μmであり、比表面積は、通常20~1000m²/g、好ましくは50~500m²/gである。平均粒径が2μm未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、200μmを超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が20m²/g未満であると活性が低下することがあり、1000m²/gを超えると重合体の嵩密度が低下することがある。また、本発明の触媒において、担体100g中の遷移金属量は、通常0.05~1.0g、特に0.1~2gであることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

【0033】本発明のポリオレフィンの製造方法によると、上述した重合用触媒を用いて、オレフィン類の単独重合、又はオレフィン類と他のオレフィン類及び/又は他の単量体との共重合（つまり、異種のオレフィン類相互との共重合、オレフィン類と他の単量体との共重合、あるいは異種のオレフィン類相互と他の単量体との共重合）を好適に行うことができる。該オレフィン類については特に制限はないが、炭素数2~20のα-オレフィンが好ましい。このα-オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどを挙げることができる。また、上述した他のオレフィン類についても、上記オレフィン類の中から適宜選定すればよい。

【0034】本発明においては、上記オレフィン類は一

種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。二種以上のオレフィンの共重合を行う場合、上記オレフィン類を任意に組み合わせることができる。その際の使用割合は、例えばプロピレンとエチレン、又はエチレンと炭素数3~10のα-オレフィンとを共重合させる場合、プロピレンとエチレン、又はエチレンと炭素数3~10のα-オレフィンとの共重合比率（モル比）は、通常99.9:0.1~0.1:99.9、好ましくは99.5:0.5~75.0:25.0の範囲で選ばれる。また、本発明においては、上記オレフィン類と他の単量体とを共重合させてもよく、この際用いられる他の単量体としては、例えばスチレン、p-メチルスチレン、イソプロピルスチレン、t-ブチルスチレンなどのビニル芳香族化合物、ブタジエン；イソブレン；1,5-ヘキサジエンなどの鎖状ジオレフィン類、ノルボルネン；1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；2-ノルボルネンなどの環状オレフィン類、ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ジシクロペニタジエンなどの環状ジオレフィン類、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチルなどの不飽和エステル類、β-プロピオラクトン、β-ブチロラクトン、γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタムなどのラクタム類、エポキシプロパン；1,2-エポキシブタンなどのエポキシド類などを挙げができる。なお、本発明の重合触媒は、前記オレフィン類の重合に用いられるだけでなく、オレフィン類以外の重合にも用いることができる。

【0035】本発明において、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。重合条件については、重合温度は通常-100~250°C、好ましくは-50~200°C、より好ましくは0~130°Cである。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー/上記（A）成分（モル比）が好ましくは1~10⁸、特に100~10⁵となることが好ましい。さらに、重合時間は通常5分~10時間、反応圧力は好ましくは常圧~200kg/cm²G、特に好ましくは常圧~100kg/cm²Gである。重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合などがある。重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。また、α-

オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。このようにして得られる重合体の分子量は特に制限されるものではないが、極限粘度 $[\eta]$ （135°Cデカリン中で測定）は、0.1デシリットル/g以上が好ましく、特に0.2デシリットル/g以上が好ましい。

【0036】本発明においては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えばエチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、あるいはこれらの混合物などを挙げることができるが、該重合において用いるオレフィンと同じオレフィンを用いることが有利である。また、予備重合温度は、通常-20～200°C、好ましくは-10～130°C、より好ましくは0～80°Cである。予備重合においては、溶媒として、不活性炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマーなどを用いることができる。これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。また、予備重合は無溶媒で行ってもよい。予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 $[\eta]$ （135°Cデカリン中で測定）が0.2デシリットル/g以上、特に0.5デシリットル/g以上、触媒中の遷移金属成分1ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が1～1000g、特に10～1000gとなるように条件を調整することが望ましい。

【0037】

【実施例】次に本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなら限定されるものではない。

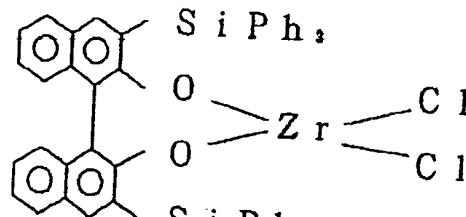
実施例1 アイソタクチックポリプロピレン（IPP）の製造

加熱減圧乾燥した1リットルオートクレーブを窒素バージし、室温窒素下でトルエン400ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム1ミリモルを入れ、10分間攪拌した。次いで、窒素下で、トルエンに溶解させた1,1'-ビス（3,3'-トリフェニルシリル-2,2'-ナフトキシ）ジルコニウムジクロリドを10マイクロモル入れ、5分間攪拌したのち、硼素化合物（[Me₂PhNH][B(C₆F₅)₄]）（ここでMeはメチル基を、Phはフェニル基を示す）10マイクロモルを入れ、再び5分間攪拌した。溶液を20°Cに保ちながら、プロピレンを連続的に3気圧導入しながら一時間重合した。反応終了後脱、脱圧し、反応物にメタノール/塩酸溶液を加え、得られた白色固体をメタノールで数回洗浄後、減圧下で乾燥することにより、IPP 0.32gが得られた。このものの融点を測定すると140°Cであった。なお、1,1'-ビス（3,3'-トリフェニル

シリル-2,2'-ナフトキシ）ジルコニウムジクロリドは次に示す構造を有している。

【0038】

【化6】



【0039】実施例2 ポリエチレン（PE）の製造

実施例において、プロピレンをエチレンに変え、かつエチレン圧8気圧、重合温度を80°Cとした以外は、実施例1と同様にして重合することにより、PE 6.2gが得られた。このものの融点は137°Cであった。

【0040】実施例3 線状低密度ポリエチレン（LLDPE）の製造

1リットルオートクレーブに、室温でトルエン360ミリリットル、1-オクテン40ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム1ミリモルを入れ、10分間攪拌した。1,1'-ビス（3,3'-トリフェニルシリル-2,2'-ナフトキシ）ジルコニウムジクロリド5マイクロモルを入れ、5分間攪拌後、硼素化合物（[Me₂PhNH][B(C₆F₅)₄]）5マイクロモルを入れ再び5分間攪拌した。次いで、窒素下、5分間で溶液を80°Cに昇温し、エチレンを連続的に8気圧導入しながら、80°Cで1時間重合した。実施例1と同様な後処理を行うことにより、LLDPE 6.4gが得られた。このものの融点は123°Cであった。

【0041】実施例4～6

1,1'-ビス（3,3'-トリフェニルシリル-2,2'-ナフトキシ）チタニウムジクロリドを用いた以外は、実施例1～3に準じて重合を行い、IPP、PEおよびLLDPEを得た。これらの収量及び融点を第1表に示す。

【0042】

【表1】

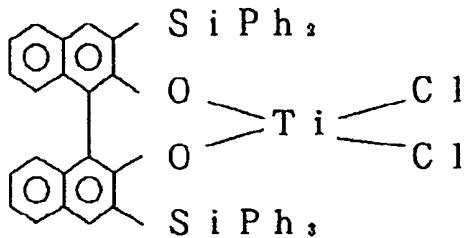
第1表

	ポリオレフィン種類	収量(g)	融点(°C)
実施例4	IPP	0.20	139
実施例5	PE	5.9	139
実施例6	LLDPE	1.6	125

【0043】なお、1,1'-ビス（3,3'-トリフェニルシリル-2,2'-ナフトキシ）チタニウムジクロリドは次に示す構造を有している。

【0044】

【化7】



【0045】実施例7

1, 1' -ビス (3, 3' -トリフェニルシリル-2, 2' -ナフトキシ) ジルコニウムジクロリドを主触媒に用い、かつ助触媒としてメチルアルミニノキサンを、該主触媒に対する金属原子比が1,000となるように用い、実施例1と同様にしてプロピレンの重合を行うことにより、IPP 0.30 g が得られた。このものの融点は141°Cであった。

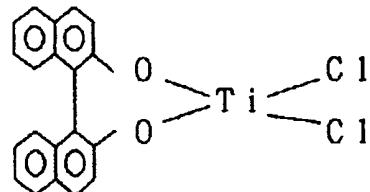
【0046】比較例1

1, 1' -ビス (2, 2' -ナフトキシ) チタニウムジクロリドを主触媒に用い、かつ助触媒としてメチルアルミニノキサンを該主触媒に対する金属原子比が1,000と

なるように用い、実施例1と同様にしてプロピレンの重合を行ったところ、得られたポリマーの収量は0.15 gであり、融点は存在しなかった。なお、1, 1' -ビス (2, 2' -ナフトキシ) チタニウムジクロリドは次に示す構造を有している。

【0047】

【化8】



【0048】

【発明の効果】本発明のオレフィン系重合用触媒は、高活性可溶系触媒であって、この触媒を用いることにより、高分子量で分子量分布の狭い立体規則性ポリオレフィンが効率よく得られる。

